



PCT/JP 03/15904

11. 3. 2004

**Z A Ś W I A D C Z E N I E**

AMMONO Sp. z o.o.  
Warszawa, Polska

NICHIA CORPORATION  
Anan-Shi, Japonia

RECEIVED	
01 APR 2004	
WIPO	PCT

złożyli w Urzędzie Patentowym Rzeczypospolitej Polskiej dnia 11 grudnia 2002 r. podanie o udzielenie patentu na wynalazek pt. „Sposób otrzymywania objętościowego monokrystalicznego azotku zawierającego gal.”

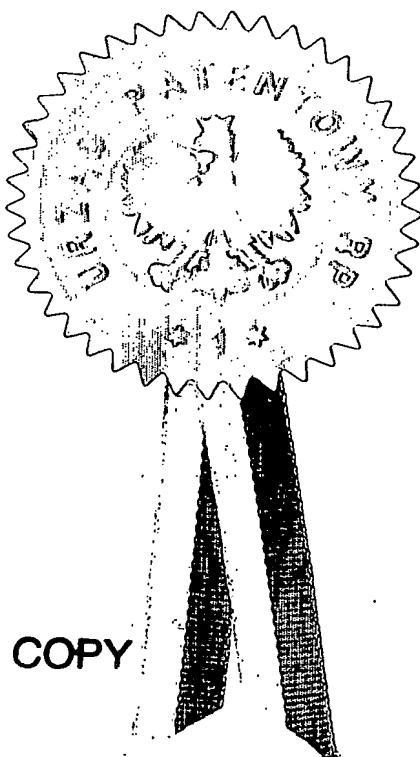
Dołączone do niniejszego zaświadczenia opis wynalazku, zastrzeżenia patentowe i rysunki są wierną kopią dokumentów złożonych przy podaniu w dniu 11 grudnia 2002 r.

Podanie złożono za numerem P-357702.

Warszawa, dnia 20 listopada 2003 r.

z upoważnienia Prezesa

  
inż. Barbara Zabczyk  
Naczelnik



**PRIORITY DOCUMENT**  
SUBMITTED OR TRANSMITTED IN  
COMPLIANCE WITH  
RULE 17.1(a) OR (b)

**BEST AVAILABLE COPY**

Sposób otrzymywania objętościowego monokrystalicznego azotku zawierającego gal

Przedmiotem wynalazku jest sposób otrzymywania objętościowego monokrystalicznego azotku zawierającego gal z materiału źródłowego zawierającego gal, na drodze krystalizacji ze środowiska nadkrytycznego rozpuszczalnika amoniakalnego, z dodatkiem mineralizatora.

Produkt wytwarzany sposobem według wynalazku jest przydatny między innymi jako podłoże do epitaksji do wytwarzania przyrządów optoelektronicznych.

Urządzenia optoelektroniczne oparte na azotkach wytwarzane są zwykle na podłożach z szafiru lub węgliku krzemu, różnych od osadzanych warstw azotkowych (tzw. heteroepitaksja). W najczęściej stosowanej metodzie MOCVD osadzanie GaN prowadzone jest z amoniaku i związków metalorganicznych z fazy gazowej, zaś osiągane szybkości wzrostu powodują, że nie jest możliwe otrzymanie warstwy objętościowej. Zastosowanie warstwy buforowej powoduje obniżenie powierzchniowej gęstości dyslokacji, lecz nie bardziej niż do ok.  $10^8/\text{cm}^2$ . Do wytwarzania monokrystalicznego objętościowego azotku galu proponowano inną metodę, polegającą na osadzaniu epitaksjalnym z wykorzystaniem halogenków w fazie gazowej (HVPE) ["Optical patterning of GaN films" M.K.Kelly, O.Ambacher, Appl. Phys. Lett. 69 (12) (1996) oraz "Fabrication of thin-film InGaN light-emitting diode membranes" W.S.Wrong, T. Sands, Appl. Phys. Lett. 75 (10) (1999)]. Metoda ta pozwala na wytworzenie podłoża GaN o średnicy dwóch cali, których jakość nie jest jednak wystarczająca dla laserów półprzewodnikowych, ponieważ powierzchniowa gęstość dyslokacji (defektów) nadal wynosi od ok.  $10^7$  do ok.  $10^9/\text{cm}^2$ . Ostatnio, do obniżenia gęstości dyslokacji stosuje się metodę bocznego narastania epitaksjalnego (ELOG). W metodzie tej na podłożu szafirowym tworzy się najpierw warstwę GaN, na której osadza się warstwę z  $\text{SiO}_2$  w formie pasków lub siatki. Na tak przygotowanym podłożu można z kolei prowadzić boczne narastanie GaN, prowadzące do obniżenia gęstości dyslokacji do ok.  $10^7/\text{cm}^2$ . Wzrost objętościowych kryształów azotku galu oraz innych metali grupy XIII (IUPAC, 1989) jest niezwykle trudny.

Standardowe metody krystalizacji ze stopu i metody sublimacyjne nie znajdują zastosowania ze względu na rozkład azotków na metale i  $N_2$ .

W metodzie HNP [„Prospects for high-pressure crystal growth of III-V nitrides” S.Porowski *et al.*, Inst. Phys. Conf. Series, 137, 369 (1998)] rozkład ten jest hamowany poprzez zastosowanie atmosfery azotu pod wysokim ciśnieniem. Wzrost kryształów jest prowadzony w stopionym galu, a więc w fazie ciekłej i umożliwia otrzymanie płytek GaN o rozmiarach rzędu 10 mm. Aby osiągnąć wystarczającą rozpuszczalność azotu w galu konieczne jest zastosowanie temperatur rzędu  $1500^\circ\text{C}$  oraz ciśnień rzędu 1500 MPa.

W innym znanym sposobie w celu obniżenia temperatury i ciśnienia procesu wzrostu, zaproponowano zastosowanie nadkrytycznego amoniaku. W szczególności pokazano, że możliwe jest otrzymanie krystalicznego azotku galu poprzez syntezę z galu i amoniaku, o ile do tego ostatniego wprowadzi się amidki metali alkalicznych ( $\text{KNH}_2$  lub  $\text{LiNH}_2$ ). Procesy były prowadzone przy temperaturach do  $550^\circ\text{C}$  i ciśnieniach do 500 MPa, zaś uzyskane kryształy miały rozmiary rzędu  $5\mu\text{m}$  [„AMMONO method of BN, AlN, and GaN synthesis and crystal growth” R.Dwiliński *et al.*, Proc. EGW-3, Warsaw, June 22-24, 1998, MRS Internet Journal of Nitride Semiconductor Research, <http://nsr.mij.mrs.org/3/25>].

Przy zastosowaniu nadkrytycznego amoniaku udało się również uzyskać rekrytalizację azotku galu w obszarze materiału źródłowego, jakim był drobno-krystaliczny GaN [„Crystal Growth of gallium nitride in supercritical ammonia” J.W.Kolis *et al.*, J. Cryst. Growth 222, 431-434 (2001)]. Zasadniczym czynnikiem umożliwiającym ową rekrytalizację było wprowadzenie do nadkrytycznego amoniaku amidku ( $\text{KNH}_2$ ) i jednocześnie niewielkiej ilości halogenku (KI). W procesach prowadzonych w temperaturze  $400^\circ\text{C}$  i ciśnieniu 340 MPa otrzymano kryształy GaN o rozmiarach rzędu 0,5 mm. Nie udało się jednak zaobserwować transportu chemicznego w nadkrytycznym roztworze, a w szczególności wzrostu na zarodkach.

Żywotność optycznych urządzeń półprzewodnikowych zależy w sposób zasadniczy od jakości krystalicznej aktywnych optycznie warstw, a w szczególności od powierzchniowej gęstości dyslokacji. Dla laserów półprzewodnikowych opartych na GaN korzystne jest obniżenie gęstości dyslokacji w podłożowej warstwie GaN do poniżej  $10^6/\text{cm}^2$ , co jest niezwykle trudne w stosowanych obecnie metodach.

Przemysłowa produkcja urządzeń optoelektronicznych wymaga wykorzystania standaryzowanych podłoży do epitaksji (ang. *templates*) z azotku zawierającego gal, o powierzchni większej niż  $1\text{ cm}^2$ . Wytworzenie takich podłoży dotychczasowymi sposobami jest stosunkowo kosztowne i czasochłonne.

Stąd też, głównym celem niniejszego wynalazku jest zapewnienie nowego sposobu wytwarzania objętościowego monokrystalicznego azotku zawierającego gal, wolnego od ograniczeń występujących w dotychczasowych sposobach.

Cel ten osiągnięto poprzez opracowanie sposobu według wynalazku.

Sposób wytwarzania objętościowego monokrystalicznego azotku zawierającego gal z materiału źródłowego zawierającego gal, w środowisku nadkrytycznego rozpuszczalnika amoniakalnego, według wynalazku polega na tym, że jako materiał źródłowy stosuje się metaliczny gal oraz monokrystaliczny azotek galu, zaś jako rozpuszczalnik amoniakalny stosuje się amoniak z dodatkiem mineralizatora w postaci pierwiastków grupy I i/lub mieszanin, i/lub ich związków, zwłaszcza zawierających azot i/lub wodór, i po przeprowadzeniu rozpuszczalnika w stan nadkrytyczny, w układzie zamkniętym, w pierwszym etapie najpierw przeprowadza się metaliczny gal do roztworu, następnie w drugim etapie podwyższając temperaturę powoduje się selektywną krystalizację azotku galu na stanowiącym materiał źródłowy monokrystalicznym azotku galu, a następnie w trzecim etapie stopniowo rozpuszczając materiał źródłowy prowadzi się krystalizację azotku galu na co najmniej jednym zarodku w temperaturze wyższej i/lub ciśnieniu niższym niż przy rozpuszczaniu materiału źródłowego, otrzymując objętościowy monokrystaliczny azotek galu.

W sposobie według wynalazku, w układzie zamkniętym, w każdym etapie procesu wyodrębnia się dwie strefy temperaturowe, przy czym w strefie rozpuszczania umieszcza się materiał źródłowy, a w strefie krystalizacji co najmniej jeden zarodek.

Zgodnie z wynalazkiem, strefa rozpuszczania usytuowana jest wyżej niż strefa krystalizacji.

W sposobie według wynalazku, w drugim etapie ogranicza się konwekcję i transport chemiczny między obu strefami. W pierwszym i w trzecim etapie w strefie krystalizacji utrzymuje się temperaturę wyższą niż temperatura w strefie rozpuszczania.

Korzystnie, w sposobie według wynalazku szybkość wzrostu temperatury w strefie rozpuszczania na początku pierwszego etapu jest wyższa niż  $0,1^{\circ}\text{C} / \text{min}$ , a następnie w pierwszym etapie utrzymuje się w obu strefach temperaturę nie wyższą niż  $350^{\circ}\text{C}$ , korzystnie nie wyższą niż  $300^{\circ}\text{C}$ .

Korzystnie, w sposobie według wynalazku w pierwszym i drugim etapie w strefie krystalizacji utrzymuje się temperaturę, w której monokrystaliczne zarodki nie ulegają rozpuszczaniu lub ulegają rozpuszczeniu w niewielkim stopniu.

Korzystnie, zgodnie z wynalazkiem w pierwszym i drugim etapie w strefie krystalizacji temperatura jest nie wyższa niż  $350^{\circ}\text{C}$ , korzystnie nie wyższa niż  $300^{\circ}\text{C}$ , najkorzystniej wynosi około  $250^{\circ}\text{C}$ .

W sposobie według wynalazku, na początku trzeciego etapu odwraca się gradient temperatury między strefami i w trzecim etapie wymusza się konwekcję oraz transport masy między strefami.

Korzystnie, szybkość wzrostu temperatury w strefie krystalizacji na początku w trzeciego etapu jest wyższa niż  $0,1^{\circ}\text{C} / \text{min}$ .

Zgodnie z wynalazkiem, różnica temperatur między strefami w trzecim etapie wynosi co najmniej  $1^{\circ}\text{C}$ . Korzystnie, różnica temperatur pomiędzy strefami w trzecim etapie wynosi od  $1^{\circ}\text{C}$  do  $150^{\circ}\text{C}$ , a najkorzystniej od  $50^{\circ}\text{C}$  do  $100^{\circ}\text{C}$ .

W sposobie według wynalazku, w trzecim etapie w strefie rozpuszczania utrzymuje się temperaturę niższą niż temperatura w strefie krystalizacji, przy czym w strefie krystalizacji temperatura jest nie niższa niż  $350^{\circ}\text{C}$ , korzystnie nie niższa niż  $400^{\circ}\text{C}$ , a najkorzystniej wynosi od około 500 do  $550^{\circ}\text{C}$ .

Sposób według wynalazku korzystnie polega na tym, że

- do autoklawu wprowadza się mineralizator oraz metaliczny gal, a następnie w strefie rozpuszczania umieszcza się monokrystaliczny azotek galu jako materiał źródłowy, zaś w strefie krystalizacji umieszcza się co najmniej jeden zarodek, po czym wprowadza się do autoklawu amoniak,
- następnie, w pierwszym etapie rozpuszczalnik amoniakalny przeprowadza się w stan nadkrytyczny, przy czym różnicuje się temperaturę w obu strefach autoklawu i wytwarza się w autoklawie dwie strefy temperaturowe tak, żeby nastąpiło pełne przereagowanie metalicznego galu i jego przejście do roztworu, a jednocześnie w strefie krystalizacji utrzymuje się temperaturę, w której zarodkowe monokryształy azotku galu rozpuszczają się z zaniebdywalną szybkością,
- następnie w drugim etapie w strefie rozpuszczania wywołuje się przesycenie nadkrytycznego roztworu względem rozpuszczalnych form galu przez podwyższenie temperatury w tej strefie i utrzymując temperaturę na podwyższonym poziomie prowadzi się selektywną krystalizację azotku galu na monokrystalicznym azotku galu stanowiącym materiał źródłowy, utrzymując nadal w strefie krystalizacji temperaturę, w której zarodki rozpuszczają się z zaniebdywalną szybkością,
- a w trzecim etapie wytwarza się przepływ konwekcyjny pomiędzy strefami poprzez podwyższenie temperatury strefy krystalizacji do wartości wyższej niż temperatura w strefie rozpuszczania,
- i utrzymuje się tę różnicę temperatur osiągając przesycenie roztworu nadkrytycznego względem azotku galu w strefie krystalizacji i prowadzi się selektywną krystalizację azotku galu w formie monokryształu na zarodkach w tej strefie, aż do częściowego lub korzystnie całkowitego rozpuszczenia materiału źródłowego w strefie rozpuszczania.

Powyższy sposób zapewnia możliwość uzyskania w pojedynczym procesie monokrystalicznego azotku galu o objętości wystarczającej do wytworzenia większej ilości podłoży do epitaksji o wyjątkowo niskim poziomie gęstości dyslokacji i jednolitych właściwościach w całej masie, umożliwiając ich standaryzację.

Jednocześnie, w sposobie według wynalazku zmniejszone istotnie zostały ograniczenia związane z czystością oraz dostępnością materiału źródłowego.

W korzystnym wykonaniu, podłoże według wynalazku cechuje się tym, że powierzchniowa gęstość dyslokacji zbliżona jest do  $10^4/\text{cm}^2$  przy jednoczesnej szerokości połówkowej refleksu rentgenowskiego od płaszczyzny (0002) poniżej 60 arcsec (dla wiązki Cu K  $\alpha_1$ ).

Przeprowadzone badania wykazały, że najlepszy uzyskany objętościowy monokrystaliczny azotek galu posiada gęstość defektów zbliżoną od  $10^4/\text{cm}^2$  przy jednoczesnej szerokości połówkowej refleksu rentgenowskiego od płaszczyzny (0002) (Cu K  $\alpha_1$ ) poniżej 60 arcsec, gwarantującej odpowiednią jakość i żywotność optycznych urządzeń półprzewodnikowych wytwarzanych przy jego użyciu.

Obecny wynalazek jest zilustrowany na załączonym rysunku, na którym Fig. 1 przedstawia wykres zależności rozpuszczalności GaN w nadkrytycznym amoniaku zawierającym amidki potasu (z  $\text{KNH}_2:\text{NH}_3=0,07$ ) od ciśnienia dla  $T=400^\circ\text{C}$  i  $T=500^\circ\text{C}$ , Fig. 2 przedstawia wykres zmiany w czasie temperatury w przykładzie realizacji sposobu według wynalazku, Fig. 3 przedstawia przekrój osiowy autoklawu i zespołu pieców wykorzystywanych w niniejszym wynalazku, zaś Fig. 4 przedstawia rysunek perspektywiczny urządzenia do otrzymywania objętościowego monokrystalicznego azotku zawierającego gal.

W niniejszym wynalazku uzyskuje się wzrost monokrystalicznego azotku zawierającego gal wytwarzając transport chemiczny w nadkrytycznym rozpuszczalniku zawierającym jeden lub więcej mineralizatorów o charakterze amonozasadowym. Jest to więc technika krystalizacji z roztworu o charakterze amonozasadowym, a terminy używane w tym wynalazku należy rozumieć według niżej przedstawionych definicji:

**Azotek zawierający gal** jest związkiem chemicznym posiadającym w swojej strukturze co najmniej atom galu i atom azotu, jest to zatem co najmniej związek dwuskładnikowy GaN, związek trójskładnikowy AlGaN, InGaN oraz związek czteroskładnikowy AlInGaN, a skład innych pierwiastków względem galu w jego strukturze może być zmieniany w stopniu, który nie koliduje z amonozasadowym charakterem techniki krystalizacji.

**Objętościowy monokrystaliczny azotek zawierający gal** oznacza monokrystaliczne podłoże z azotku zawierającego gal, na którym metodą MOCVD lub metodami wzrostu epitaksjalnego takimi jak np. HVPE mogą być wytwa-

rzane urządzenia optoelektroniczne jak np. diody elektroluminescencyjne (LED) czy diody laserowe (LD).

**Prekursor azotku zawierającego gal** jest substancją lub mieszaniną zawierającą co najmniej gal, a ponadto mogącą zawierać metale alkaliczne, pierwiastki grupy XIII (wg IUPAC 1989), azot i/lub wodór, oraz metaliczny gal, jego stopy lub związki metaliczne, wodorki, amidki, imidki, amido-imidki i azydki, które mogą tworzyć związki galowe rozpuszczalne w zdefiniowanym poniżej nadkrytycznym rozpuszczalniku amoniakalnym

**Materiałem źródłowym** zawierającym gal jest azotek zawierający gal lub jego prekursor. Jako materiał źródłowy można użyć GaN otrzymany metodami topnikowymi (flux methods), metodą HVPE, metodą HNP, lub polikrystaliczny GaN uzyskany z metalicznego galu w wyniku reakcji w nadkrytycznym rozpuszczalniku amoniakalnym.

**Nadkrytycznym rozpuszczalnikiem amoniakalnym** jest nadkrytyczny rozpuszczalnik, składający się co najmniej z amoniaku, w którym zawarty jest jeden lub więcej rodzajów jonów metali alkalicznych, wspomagający rozpuszczanie azotku zawierającego gal.

**Mineralizatorem** jest substancja dostarczająca do nadkrytycznego rozpuszczalnika amoniakalnego jeden lub więcej rodzajów jonów metali alkalicznych, wspomagająca rozpuszczanie azotku zawierającego gal.

**Rozpuszczanie materiału źródłowego** zawierającego gal to odwracalny lub nieodwracalny proces tworzenia przez materiał źródłowy rozpuszczalnych w nadkrytycznym rozpuszczalniku związków galowych, na przykład kompleksów galowych. Kompleksy galowe to kompleksowe związki chemiczne, w których ligandy typu  $\text{NH}_3$  lub jego pochodnych  $\text{NH}_2^-$ ,  $\text{NH}^{2-}$  otaczają centralnie położony gal.

**Nadkrytyczny roztwór amoniakalny** oznacza roztwór powstały w wyniku rozpuszczenia w nadkrytycznym rozpuszczalniku amoniakalnym materiału źródłowego zawierającego gal.

**Rozpuszczalność:** Z naszych doświadczeń wynika, że w wystarczająco wysokiej temperaturze i ciśnieniu, między ciałem stałym, jakim jest azotek zawierający gal a nadkrytycznym roztworem może wystąpić stan równowagi. Dlatego też rozpuszczalność azotku zawierającego gal można zdefiniować jako równowagowe stężenie rozpuszczalnych związków galu otrzymanych we wspomnianym powyżej procesie rozpuszczania azotku zawierającego gal. W tym procesie stężenie równowagowe, tj. rozpuszczalność można regulować dokonując zmian składu rozpuszczalnika, temperatury i/lub ciśnienia.

**Ujemny współczynnik temperaturowy rozpuszczalności** oznacza, że przy zachowaniu wszystkich pozostałych parametrów, rozpuszczalność jest malejąca funkcją temperatury. Natomiast **dodatni współczynnik ciśnieniowy**

**rozpuszczalności** oznacza, że przy zachowaniu wszystkich pozostałych parametrów rozpuszczalność jest rosnącą funkcją ciśnienia. Nasze badania pozwalają stwierdzić, że rozpuszczalność azotku zawierającego gal w nadkrytycznym rozpuszczalniku amoniakalnym, przynajmniej w zakresie temperatur od 300 do 550°C i ciśnieniu od 100 do 550MPa, wykazuje ujemny współczynnik temperaturowy i dodatni współczynnik ciśnieniowy. Oznacza to przykładowo, że zgodnie z wykresem Fig. 1, po rozpuszczeniu materiału źródłowego w autoklawie utrzymywanym przez 8 dni na poziomie 400°C (czyli po procesie rozpuszczania), można uzyskać ponowną krystalizację azotku galu dzięki zwiększeniu temperatury wewnątrz pieca do 500°C i przy zachowaniu stałego ciśnienia na poziomie 200MPa (proces krystalizacji). Z kolei, zgodnie z wykresem Fig. 2, po rozpuszczeniu materiału źródłowego w autoklawie w warunkach podwyższonego ciśnienia utrzymywanego przez 2 dni na poziomie 350MPa (czyli po procesie rozpuszczania), można uzyskać ponowną krystalizację azotku galu poprzez obniżenie ciśnienia do 200MPa i przy zachowaniu stałej temperatury 500°C (proces krystalizacji).

**Przesycenie:** Jeżeli stężenie rozpuszczalnych związków galu w nadkrytycznym roztworze amoniakalnym jest wyższe niż rozpuszczalność azotku zawierającego gal w danych warunkach fizyko-chemicznych, to **przesycenie** nadkrytycznego roztworu amoniakalnego względem azotku zawierającego gal w tych warunkach można zdefiniować jako różnicę tego stężenia i rozpuszczalności. Rozpuszczając azotek zawierający gal w układzie zamkniętym można osiągnąć stan przesycenia na przykład zwiększając temperaturę lub zmniejszając ciśnienie.

**Transport chemiczny** azotku zawierającego gal w nadkrytycznym roztworze amoniakalnym to ciągły proces obejmujący rozpuszczanie w nadkrytycznym roztworze materiału źródłowego zawierającego gal, przenoszenie przez nadkrytyczny roztwór rozpuszczalnych związków galowych, jak również krystalizację azotku zawierającego gal z przesyconego roztworu nadkrytycznego. Ogólnie, siłą napędową transportu chemicznego może być różnica temperatur, różnica ciśnień, różnica stężeń, lub też chemiczne lub fizyczne różnice pomiędzy rozpuszczanym materiałem źródłowym, a produktem krystalizacji. Dzięki sposobowi według wynalazku można uzyskać objętościowy monokrystaliczny azotek zawierający gal w wyniku transportu chemicznego w warunkach różnicy temperatur, przy czym konieczne jest utrzymywanie wyższej temperatury w strefie krystalizacji niż w strefie rozpuszczania.

**Zarodek** został wymieniony w treści opisu. Ze względu na to, że ma on zasadniczy wpływ na jakość krystalizowanego azotku zawierającego gal, należy wybrać zarodek dobrej jakości, takiej samej jak uzyskiwany kryształ. W szczególności można zastosować zarodek posiadający powierzchnię homoepitaksjalną wykazującą przewodnictwo elektryczne typu n, np. domieszkowaną Si. Tego typu zarodki są wytwarzane metodami wzrostu azotków zawierających gal z



fazy gazowej, takimi jak HVPE czy MOCVD, a domieszkowanie Si podczas procesu wzrostu w ilości od  $10^{16}$  do  $10^{21}/\text{cm}^3$  nadaje im przewodnictwo elektryczne typu n. Można też użyć zarodka złożonego, w którym na podłożu typu np. SiC, bezpośrednio lub za pośrednictwem buforowej warstwy AlN, osadzono warstwę GaN domieszkowaną Si.

**Spontaniczna krystalizacja** z przesyconego nadkrytycznego roztworu amoniakalnego oznacza niepożądany proces nukleacji i wzrostu kryształów azotku zawierającego gal pojawiający się wewnątrz autoklawu w dowolnym miejscu za wyjątkiem powierzchni zarodka. Definicja obejmuje jednak również wzrost na powierzchni zarodka, w którym uzyskiwany kryształ ma orientację odmienną od orientacji zarodka.

**Selektywna krystalizacja** na zarodku oznacza proces krystalizacji zachodzącej na powierzchni zarodka w nieobecności spontanicznej krystalizacji, lub też gdy spontaniczna krystalizacja występuje w zanedbywalnym stopniu. Jest to proces niezbędny dla otrzymania monokryształu objętościowego, a zarazem jeden z elementów niniejszego wynalazku.

**Temperatura i ciśnienie reakcji:** W przykładach przedstawionych w niniejszym wynalazku pomiar rozkładu temperatury wewnątrz autoklawu został wykonany przy pustym autoklawie, a więc bez nadkrytycznego roztworu amoniakalnego. Wobec tego nie są to rzeczywiste temperatury procesu prowadzonego w warunkach nadkrytycznych. Pomiar ciśnienia był dokonywany bezpośrednio lub obliczany na podstawie danych fizykochemicznych rozpuszczalnika amoniakalnego dla zakładanej temperatury procesu i objętości autoklawu.

**Autoklaw** zawiera zamkniętą komorę reakcyjną, w której przeprowadzana jest krystalizacja w środowisku o charakterze amonozasadowym w zakresie temperatur i ciśnień wspomnianych powyżej.

Do realizacji sposobu według wynalazku korzystnie jest zastosować następujące urządzenie, przedstawione schematycznie na rysunku Fig. 3 i Fig. 4, bliżej omówionym w dalszej części opisu.

**Metoda MOCVD** (Metallo-Organic Chemical Vapor Deposition) oznacza sposób osadzania warstw epitaksjalnych z fazy gazowej, w której w przypadku azotku galu jako substraty stosuje się amoniak i metalorganiczne związki galu.

**Metoda HVPE** (Halide Vapor Phase Epitaxy) oznacza sposób osadzania warstw epitaksjalnych z fazy gazowej, w której w przypadku azotków jako reagenty stosuje się halogenki metali oraz amoniak.

Zgodnie z obecnym wynalazkiem w układzie zamkniętym, w autoklawie umieszcza się w podwyższonej temperaturze i przy podwyższonym ciśnieniu – w środowisku nadkrytycznego rozpuszczalnika amoniakalnego i w obecności

mineralizatora wprowadzanego do układu korzystnie w postaci metalu alkalicznego, wyjściowy materiał źródłowy w postaci metalicznego galu oraz kryształów azotku galu. Najpierw przeprowadza się metaliczny gal do roztworu, a następnie w drugim etapie w kontrolowanych warunkach temperatury osadza się z nadkrytycznego roztworu amoniakalnego krystaliczny azotek galu selektywnie w obszarze strefy rozpuszczania, korzystnie na wyjściowym materiale źródłowym wprowadzonym w postaci kryształów azotku galu, po czym w trzecim etapie, w kontrolowanych warunkach, materiał źródłowy (częściowo przetworzony) stopniowo przeprowadza się do roztworu poprzez rozpuszczanie i poddaje selektywnej krystalizacji na monokrystalicznych zarodkach azotku galu umieszczonych w strefie krystalizacji.

GaN wykazuje dobrą rozpuszczalność w nadkrytycznym  $\text{NH}_3$ , o ile wprowadzi się do niego metale alkaliczne lub ich związki, takie jak  $\text{KNH}_2$ . Wykres z Fig. 1 przedstawia rozpuszczalność GaN w nadkrytycznym rozpuszczalniku w funkcji ciśnienia dla temperatur 400 i 500°C, przy czym rozpuszczalność jest zdefiniowana poprzez procent molowy:  $S_m \equiv [\text{GaN}^{\text{roztwór}} : (\text{KNH}_2 + \text{NH}_3)] \times 100\%$ . W zaprezentowanym przypadku rozpuszczalnikiem jest roztwór  $\text{KNH}_2$  w nadkrytycznym amoniaku o stosunku molowym  $x \equiv \text{KNH}_2 : \text{NH}_3$  równym 0,07. Z wykresu wynika, że rozpuszczalność jest rosnącą funkcją ciśnienia oraz malejącą funkcją temperatury. Na podstawie stwierdzonych zależności możliwa jest realizacja sposobu według wynalazku, w układzie zamkniętym, bez wyodrębniania produktów pośrednich, co gwarantuje eliminację zanieczyszczenia środowiska reakcji niepożądanymi zanieczyszczeniami chemicznymi, takimi jak tlen i para wodna.

W tym celu górną strefę reaktora – stanowiącą strefę rozpuszczania, gdzie umieszczony jest materiał źródłowy utrzymuje się w innym reżimie temperaturowym niż dolną strefę reaktora – stanowiącą strefę krystalizacji, gdzie umieszczony jest co najmniej jeden zarodek.

W wyniku wyróżnienia dwóch stref temperaturowych, w reaktorze możliwe jest przeprowadzenie w pierwszym etapie procesu, w strefie rozpuszczania, metalicznego galu do nadkrytycznego roztworu amoniakalnego. W strefie krystalizacji w tym etapie utrzymuje się wyższą temperaturę niż temperatura w strefie rozpuszczania a jednocześnie dostatecznie niską aby ograniczyć rozpuszczanie zarodków umieszczonych od początku procesu w strefie krystalizacji.

Z kolei, dalsze podwyższanie temperatury w drugim etapie procesu w strefie rozpuszczania pozwala na lokalne przesycenie roztworu nadkrytycznego względem azotku galu i selektywną krystalizację azotku galu wyłącznie w strefie rozpuszczania, korzystnie na wyjściowym krystalicznym materiale źródłowym, o wyżej omówionej charakterystyce rozpuszczalności w środowisku nadkrytycznego rozpuszczalnika amoniakalnego.

Trzeci etap sposobu według wynalazku rozpoczyna się po stosunkowo szybkim odwróceniu gradientu temperatury w wyniku podwyższenia tempera-

tury w strefie krystalizacji do temperatury wyższej niż temperatura w strefie rozpuszczania w końcowej fazie drugiego etapu, z ewentualnym niewielkim obniżeniem temperatury w górnej strefie.

W szczególności, ujemny współczynnik temperaturowy rozpuszczalności GaN w środowisku reakcji oznacza, że w wyniku odwrócenia gradientu temperatury w układzie można wywołać transport chemiczny azotku galu ze strefy rozpuszczania o niższej temperaturze do strefy krystalizacji o wyższej temperaturze.

Zależności temperaturowe przedstawione przykładowo na rysunku Fig. 1 pozwalają na taki dobór zakresu stężeń rozpuszczalnych form galu w nadkrytycznym roztworze amoniaku oraz taki dobór temperatur w strefie rozpuszczania oraz w strefie krystalizacji, że uzyskuje się selektywny wzrost objętościowego monokrystalicznego azotku galu na zarodku, w wyniku niezbędnego przesylenia roztworu względem azotku galu.

Jednoczesne zastosowanie dwóch form materiału źródłowego – metalicznego galu i monokrystalicznego azotku galu – ma tę zasadniczą zaletę, że pozwala w znaczący sposób ograniczyć ubytek rozpuszczanego w trzeciej fazie procesu monokrystalicznego azotku galu. W sposobie według wynalazku kluczowe jest prowadzenie go w ten sposób, by zarodki nie rozpuściły się podczas pierwszego etapu procesu bądź też rozpuściły się w zanedbywalnym stopniu. Takie niewielkie rozpuszczenie zarodków może przynieść nawet pozytywne skutki, gdyż dodatkowo oczyszcza ich powierzchnię.

Zarodki do stosowania w sposobie według wynalazku mogą być wytworzone dowolnym sposobem. Korzystnie stosuje się kryształy GaN wytworzone metodą HVPE, umożliwiającą uzyskiwanie monokryształów GaN w postaci płytek o stosunkowo dużej powierzchni. Stosując takie kryształy zarodkowe uzyskuje się sposobem według wynalazku objętościowe monokryształy galu o bardzo niskiej gęstości dyslokacji, a jednocześnie o dużej grubości. Materiał wytworzony sposobem według wynalazku jest doskonałym materiałem na podłoża do epitaksjalnego nakładania warstw półprzewodnikowych. Jednocześnie, może być on wykorzystywany do przygotowywania kryształów zarodkowych do kolejnych procesów prowadzonych sposobem według wynalazku.

Jako mineralizator stosowane mogą być metale alkaliczne, ich związki i mieszaniny. Metale alkaliczne mogą być wybrane spośród Li, Na, K, Rb i Cs, zaś ich związki mogą być wybrane spośród wodorków, amidków, imidków, amido-imidków, azotków oraz azydków.

Środowisko nadkrytycznego roztworu amoniakalnego zawierającego jony metali alkalicznych, stosowane w sposobie według wynalazku może zawierać także jony innych metali oraz rozpuszczalne formy innych pierwiastków, wprowadzanych intencjonalnie w celu modyfikacji właściwości wytwarzanego monokrystalicznego azotku galu. Jednakże, środowisko to zawiera również przy-

padkowe zanieczyszczenia wprowadzane z materiałami wyjściowymi oraz uwalniane do tego środowiska w trakcie procesu z elementów stosowanej aparatury. Ograniczenie zawartości przypadkowych zanieczyszczeń jest możliwe w sposób według wynalazku poprzez stosowanie reagentów o bardzo wysokiej czystości, a nawet dodatkowo oczyszczanych na potrzeby procesu według wynalazku. Zanieczyszczenia pochodzące z aparatury podlegają także kontroli poprzez dobór materiałów konstrukcyjnych, zgodnie z zasadami znanymi biegłym w sztuce.

W korzystnym przykładzie realizacji obecnego wynalazku, zilustrowanym na rysunku Fig. 2 po przeprowadzeniu rozpuszczalnika amoniakalnego w stan nadkrytyczny, w pierwszym etapie w strefie rozpuszczania temperaturę utrzymuje się na poziomie około  $200^{\circ}\text{C}$  przez zadany okres czasu. Jednocześnie w strefie krystalizacji utrzymuje się temperaturę na poziomie nie przekraczającym około  $250^{\circ}\text{C}$ . W tych warunkach w strefie rozpuszczania metaliczny gal przechodzi całkowicie do roztworu, zaś rozpuszczanie zarodków w strefie rozpuszczania zachodzi z zaniechwalną szybkością.

Następnie, w drugim etapie stopniowo zwiększa się temperaturę w strefie rozpuszczania do poziomu powyżej  $450^{\circ}\text{C}$  uzyskując lokalne przesycenie nadkrytycznego roztworu amoniakalnego względem azotku galu i selektywną krystalizację azotku galu w strefie rozpuszczania, zwłaszcza na krystalicznym materiale źródłowym. W omawianym przykładzie realizacji wynalazku drugi etap procesu prowadzi się aż do zasadniczo całkowitego wykrystalizowania przereagowanego metalicznego galu, tj. do momentu gdy materiał źródłowy oraz nadkrytyczny roztwór amoniakalny osiągają praktycznie stan równowagi. W tych warunkach w strefie rozpuszczania uzyskuje się dodatkowy krystaliczny materiał źródłowy, który może być zrekrytalizowany w trzecim etapie procesu.

Następnie, po około 3 dniach rozpoczyna się szybkie ogrzewanie strefy krystalizacji do temperatury przewyższającej temperaturę strefy rozpuszczania, i utrzymuje się temperaturę w strefie rozpuszczania zasadniczo na poziomie niższym niż temperatura uzyskana w tej strefie pod koniec drugiego etapu.

W tych warunkach - po wytworzeniu różnicy temperatur między strefami, w strefie rozpuszczania prowadzi się rozpuszczanie materiału źródłowego, a w wyniku konwekcji wymusza się międzystrefowy transport chemiczny i osiągając stan przesycenia nadkrytycznego roztworu amoniakalnego względem GaN w dolnej strefie, prowadzi się krystalizację GaN na zarodkach.

Zgodnie z wynalazkiem wartość różnicy temperatur pomiędzy strefami może się zmieniać w szerokich granicach i korzystnie wynosi od kilku do stu kilkudziesięciu stopni Celsjusza. Dodatkowo, zgodnie z wynalazkiem różnicę temperatur między strefami można zmieniać w trakcie procesu. W ten sposób można regulować szybkość wzrostu oraz jakość wytwarzanego objętościowego monokrystalicznego azotku galu.

Sposób według obecnego wynalazku może być realizowany w reaktorach o różnych konstrukcjach.

Urządzenie do otrzymywania monokrystalicznego azotku zawierającego gal składa się z autoklawu do wytworzenia nadkrytycznego rozpuszczalnika, wyposażonego w instalację do ustalenia przepływu konwekcyjnego oraz pieca lub zespołu pieców wyposażonego lub wyposażonych w urządzenia grzejne i/lub urządzenia chłodzące. Zespół pieców ma strefę wysokotemperaturową, pokrywającą się ze strefą krystalizacji autoklawu posiadającą urządzenia grzejne oraz strefę niskotemperaturową, pokrywającą się ze strefą rozpuszczania autoklawu z urządzeniami grzejnymi i/lub chłodzącymi. Ponadto można użyć zespół pieców ze strefą wysokotemperaturową posiadającą urządzenia grzejne i/lub chłodzące, oraz strefą niskotemperaturową z urządzeniami grzejnymi i/lub chłodzącymi. Instalacja do ustalenia przepływu konwekcyjnego może być wykonana w formie przegrody poziomej lub przegród poziomych posiadających centralne i/lub obwodowe otwarcia, rozdzielających strefę krystalizacji i strefę rozpuszczania. W autoklawie materiał źródłowy umieszczony jest w strefie rozpuszczania, a zarodek - w strefie krystalizacji. Przepływ nadkrytycznego roztworu pomiędzy strefami rozpuszczania i krystalizacji jest ustalany przez wyżej wymienioną instalację. Strefa rozpuszczania znajduje się powyżej przegrody poziomej, zaś strefa krystalizacji znajduje się poniżej przegrody poziomej.

W poniższych przykładach użyto autoklawu 1 przedstawionego schematycznie na rysunku Fig. 3 i Fig. 4.

Podstawowym składnikiem urządzenia jest autoklaw 1 do uzyskania rozpuszczalnika w stanie nadkrytycznym, zaopatrzony w instalację 2 pozwalającą uzyskać transport chemiczny w roztworze nadkrytycznym wewnątrz autoklawu 1. Autoklaw 1 jest umieszczony w komorze 3 zespołu dwóch pieców 4 zaopatrzonych w urządzenia grzejne 5 i/lub chłodzące 6 i zabezpieczony w żądanym położeniu względem pieców 4 za pomocą śrubowego zespołu blokującego 7. Piece 4 są osadzone na łożu 8 i zabezpieczone za pomocą stalowych taśm 9 owiniętych wokół pieców 4 i łoża 8. Łoże 8 wraz z zespołem pieców 4 jest osadzone obrotowo w podstawie 10 i zabezpieczane w żądanym położeniu kątowym za pomocą blokady kołkowej 11, dzięki czemu reguluje się szybkość oraz rodzaj przepływu konwekcyjnego w autoklawie 1. W autoklawie 1 umieszczonym w zespole pieców 4 występuje przepływ konwekcyjny nadkrytycznego roztworu, ustalany instalacją 2, wykonaną w formie przegrody poziomej 12 zajmującej powyżej 70% powierzchni przekroju poprzecznego autoklawu, rozdzielającą w autoklawie 1 strefę rozpuszczania 13 i strefę krystalizacji 14. Przegroda pozioma 12 umieszczona jest w miejscu położonym mniej więcej w połowie długości autoklawu. Wysokość temperatury poszczególnych stref w autoklawie 1, w zakresie temperatur od 100 do 800°C, jest ustalana na piecach 4 za pomocą urządzenia sterowniczego 15. W autoklawie 1 strefa rozpuszczania 13 pokrywająca się ze strefą niskotemperaturową zespołu pieców 4, jest umiejscowiona powyżej

poziomej przegrody lub poziomych przegród 12 i wprowadza się w tą strefę 13 materiał źródłowy 16. Materiał źródłowy wprowadzany jest w ilości takiej, by jego objętość nie przekraczała 50% objętości strefy rozpuszczania. Materiał źródłowy w postaci metalicznego galu, wprowadzany jest do tygli w ilości takiej, by objętość ograniczona tyglami nie przekraczała 80% objętości strefy rozpuszczania. Strefa krystalizacji 14 pokrywa się ze strefą wysokotemperaturową pieca 4 i jest umiejscowiona poniżej poziomej przegrody lub poziomych przegród 12. W strefie tej osadzony jest zarodek 17, przy czym miejsce osadzenia tego zarodka 17 jest ustalone poniżej miejsca krzyżowania się konwekcyjnego strumienia wznoszącego i opadającego, ale nieco powyżej dna pieca. Strefa, w której znajduje się regulująca przepływ konwekcyjny instalacja 2, wyposażona jest w urządzenie chłodzące umożliwiające jej schłodzenie 6. Dzięki temu tworzy się określona różnica temperatur pomiędzy strefą rozpuszczania 13 a strefą krystalizacji 14. Na wysokości dna strefy krystalizacji znajduje się urządzenie chłodzące 18, które pozwala na jej szybkie schłodzenie po zakończeniu procesu i wydawnie zapobiega rozpuszczaniu się kryształu w czasie wychładzania pieca po procesie krystalizacji.

Objętościowy monokrystaliczny azotek galu wytwarzany sposobem według wynalazku cechuje się bardzo niską gęstością dyslokacji. Może on zawierać metale alkaliczne w ilości około 0,1 ppm lub wyższej niż 0,1 ppm - ponad 1,0 ppm, a nawet ponad 10 ppm metali alkalicznych. Ustalono, że jeszcze przy zawartości metali alkalicznych na poziomie 500 ppm eksploatacyjne parametry objętościowego monokrystalicznego azotku galu wytworzonego sposobem według wynalazku są zadowalające. Ponadto, niektóre metale przejściowe (Fe, Cr, Ni, Co, Ti), obecne w środowisku reakcji, dają mierzalny sygnał, przynajmniej w warstwie przypowierzchniowej. Profile SIMS (Secondary Ion Mass Spectroscopy) dla próbki produktu otrzymanego bezpośrednio sposobem według wynalazku wykazują obecności metali alkalicznych na poziomie ok.  $10^6$  zliczeń/s, co wskazuje na zawartość potasu rzędu około 500 ppm. Ponadto, niektóre metale przejściowe (Fe, Cr, Ni, Co, Ti), obecne w środowisku reakcji, dają mierzalny sygnał, przynajmniej w warstwie przypowierzchniowej. Dla porównania, analogiczne profile dla kryształu zarodkowego GaN wytworzonego metodą HVPE wskazują na obecność potasu na poziomie jedynie około 1 ppm. Z kolei profile metali przejściowych są na poziomie szumów, co świadczy o bardzo małej zawartości tych pierwiastków w kryształach zarodkowym HVPE.

#### Przykład I

W wysokociśnieniowym autoklawie o objętości  $90 \text{ cm}^3$  w strefie rozpuszczania umieszczono jako materiał źródłowy 4,51 g (ok. 65 mmol) metalicznego galu o czystości 6N oraz 1,5g (ok. 18 mmol) materiału źródłowego w postaci monokrystalicznych płytek azotku galu otrzymanego metodą HVPE, zaś w strefie krystalizacji umieszczono trzy kryształy zarodkowe w postaci azotku galu otrzymanego metodą HVPE o grubości około 200  $\mu\text{m}$  każdy oraz całkowitym

polu powierzchni  $1,9 \text{ cm}^2$ . Do autoklawu wprowadzono również  $5,9 \text{ g}$  (ok.  $151 \text{ mmol}$ ) metalicznego potasu o czystości  $4\text{N}$ . Następnie autoklaw napełniono amoniakiem ( $5\text{N}$ ) w ilości  $39,3 \text{ g}$ , zamknięto i wprowadzono do pieca dwustrefowego.

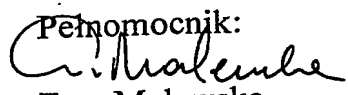
Poprzez szybkie grzanie ( $2^\circ\text{C}/\text{min}$ ) temperaturę w strefie rozpuszczania podniesiono do  $175^\circ\text{C}$ , zaś w strefie krystalizacji - do  $225^\circ\text{C}$ . Taki rozkład temperatur utrzymywany był przez kolejne trzy dni (Fig. 2). W tym czasie nastąpiło całkowite przereagowanie metalicznego galu i jego przejście do roztworu, przy czym umieszczony w strefie rozpuszczania materiał źródłowy w postaci monokrystalicznego GaN nie uległ rozpuszczeniu w istotnym stopniu, podobnie jak zarodki znajdujące się w strefie krystalizacji. Przy zastosowanym rozkładzie temperatur w pierwszym etapie praktycznie nie zachodziła konwekcyjna wymiana masy między strefami. W drugim etapie procesu temperatura w strefie rozpuszczania została powoli - w ciągu 3 dni (Fig. 2) podniesiona do  $500^\circ\text{C}$  i utrzymana na tym poziomie do ósmego dnia procesu. Temperatura w strefie krystalizacji utrzymywana była na nie zmienionym poziomie  $225^\circ\text{C}$ . Pozwoliło to na krystalizację azotku galu z nadkrytycznego rozpuszczalnika na umieszczonym w strefie rozpuszczania materiale źródłowym. Kryształy zarodkowe w strefie krystalizacji (dolnej) nie uległy istotnemu rozpuszczeniu. W trzecim etapie procesu nastąpiło szybkie (ok.  $2^\circ\text{C}/\text{min}$ ) odwrócenie gradientu temperatur w autoklawie (temperaturę w strefie rozpuszczania ustalono na poziomie  $425^\circ\text{C}$ , zaś w strefie krystalizacji na poziomie  $500^\circ\text{C}$ ), co spowodowało uruchomienie procesu rozpuszczania polikrystalicznego GaN w strefie rozpuszczania, transport chemiczny materiału do strefy krystalizacji i krystalizację GaN na zarodkach. Na tym etapie procesu ciśnienie wewnątrz autoklawu wyniosło około  $260 \text{ MPa}$ . W tych warunkach utrzymywano autoklaw przez następne 8 dni (Fig. 2). W wyniku procesu nastąpiło częściowe rozpuszczenie materiału źródłowego (tj. całkowite rozpuszczenie warstwy uzyskanej w trakcie etapu drugiego oraz częściowe rozpuszczenie monokrystalicznego azotku galu wprowadzonego jako materiał źródłowy w postaci płytek krystalizowanych metodą HVPE) w strefie rozpuszczania oraz krystalizacja azotku galu na zarodkach, z wytworzeniem obustronnych monokrystalicznych warstw o łącznej grubości około  $300 \mu\text{m}$ .

Otrzymany monokrystaliczny objętościowy azotek zawierający gal, ze względu na dobrą jakość krystaliczną, może być stosowany jako materiał podłożowy dla optoelektronicznych urządzeń półprzewodnikowych opartych na azotkach, w szczególności dla diod laserowych.

Zgłaszający:

1. AMMONO Sp. z o.o.
2. NICHIA CORPORATION



Pełnomocnik:  
  
Ewa Malewska  
Rzecznik patentowy



## Zastrzeżenia patentowe

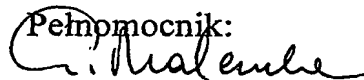
1. Sposób wytwarzania objętościowego monokryształu azotku zawierającego gal z materiału źródłowego zawierającego gal, w środowisku rozpuszczalnika amoniakalnego w stanie nadkrytycznym, znamienny tym, że jako materiał źródłowy stosuje się metaliczny gal oraz monokrystaliczny azotek galu, zaś jako rozpuszczalnik amoniakalny stosuje się amoniak z dodatkiem mineralizatora w postaci pierwiastków grupy I i/lub mieszanin, i/lub ich związków, zwłaszcza zawierających azot i/lub wodór i po przeprowadzeniu rozpuszczalnika w stan nadkrytyczny, w układzie zamkniętym, w pierwszym etapie najpierw przeprowadza się metaliczny gal do roztworu w pierwszej temperaturze, następnie w drugim etapie podwyższając temperaturę powoduje się selektywną krystalizację azotku galu na stanowiącym materiał źródłowy monokrystalicznym azotku galu, a następnie w trzecim etapie stopniowo rozpuszczając materiał źródłowy prowadzi się krystalizację azotku galu na co najmniej jednym zarodku w temperaturze wyższej i/lub ciśnieniu niższym niż przy rozpuszczaniu materiału źródłowego, otrzymując objętościowy monokrystaliczny azotek galu.
2. Sposób według zastrz. 1, znamienny tym, że w układzie zamkniętym, w każdym etapie procesu wyodrębnia się dwie strefy temperaturowe, przy czym w strefie rozpuszczania umieszcza się materiał źródłowy, a w strefie krystalizacji co najmniej jeden zarodek.
3. Sposób według zastrz. 1, znamienny tym, że strefa rozpuszczania usytuowana jest wyżej niż strefa krystalizacji.
4. Sposób według zastrz. 1 albo 2, albo 3, znamienny tym, że w drugim etapie ogranicza się konwekcję i transport chemiczny między obu strefami.
5. Sposób według zastrz. 4, znamienny tym, że w pierwszym i w trzecim etapie w strefie krystalizacji utrzymuje się temperaturę wyższą niż temperatura w strefie rozpuszczania.

6. Sposób według zastrz. 1, znamienny tym, że szybkość wzrostu temperatury na początku pierwszego etapu jest wyższa niż  $0.1^{\circ}\text{C} / \text{min}$ , a następnie w pierwszym etapie utrzymuje się w obu strefach temperaturę nie wyższą niż  $350^{\circ}\text{C}$ , korzystnie nie wyższą niż  $300^{\circ}\text{C}$ .
7. Sposób według zastrz. 1, znamienny tym, że w pierwszym i drugim etapie w strefie krystalizacji utrzymuje się temperaturę, w której zarodki nie ulegają rozpuszczaniu lub ulegają rozpuszczeniu w niewielkim stopniu.
8. Sposób według zastrz. 5, znamienny tym, że w pierwszym i drugim etapie w strefie krystalizacji temperatura jest nie wyższa niż  $350^{\circ}\text{C}$ , korzystnie nie wyższa niż  $300^{\circ}\text{C}$ , najkorzystniej nie wyższa niż  $250^{\circ}\text{C}$ .
9. Sposób według zastrz. 1 albo 2, albo 3, znamienny tym, że na początku trzeciego etapu odwraca się gradient temperatury między strefami i w trzecim etapie wymusza się konwekcję oraz transport masy między strefami.
10. Sposób według zastrz. 9, znamienny tym, że szybkość wzrostu temperatury w strefie krystalizacji na początku trzeciego etapu jest wyższa niż  $0.1^{\circ}\text{C} / \text{min}$ .
11. Sposób według zastrz. 9, znamienny tym, że różnica temperatur między strefami w trzecim etapie wynosi co najmniej  $1^{\circ}\text{C}$ .
12. Sposób według zastrz. 11, znamienny tym, że różnica temperatur wynosi od  $1^{\circ}\text{C}$  do  $150^{\circ}\text{C}$ , korzystnie od  $50^{\circ}\text{C}$  do  $100^{\circ}\text{C}$ .
13. Sposób według zastrz. 9, znamienny tym, że w trzecim etapie w strefie rozpuszczania utrzymuje się temperaturę niższą niż temperatura w strefie krystalizacji, przy czym w strefie krystalizacji temperatura jest nie niższa niż  $350^{\circ}\text{C}$ , korzystnie nie niższa niż  $400^{\circ}\text{C}$ , a najkorzystniej wynosi od około 500 do  $550^{\circ}\text{C}$ .
14. Sposób według zastrz. 1, znamienny tym, że
  - do autoklawu wprowadza się mineralizator oraz metaliczny gal, a następnie w strefie rozpuszczania umieszcza się monokrystaliczny azotek galu jako materiał źródłowy, a w strefie krystalizacji autoklawu umieszcza się co najmniej jeden zarodek, po czym wprowadza się do autoklawu amoniak,
  - następnie, w pierwszym etapie rozpuszczalnik amoniakalny przeprowadza się w stan nadkrytyczny, przy czym różnicuje się temperaturę w obu strefach autoklawu i wytwarza się w autoklawie dwie strefy temperaturowe tak, żeby nastąpiło pełne przereagowanie metalicznego galu i jego przejście do roztworu, a jednocześnie w strefie krystalizacji utrzymuje się temperaturę, w której zarodkowe monokryształy azotku galu rozpuszczają się w zanedbywalnym stopniu,

- następnie w drugim etapie w strefie rozpuszczania wywołuje się przesycenie nadkrytycznego roztworu względem azotku galu przez podwyższenie temperatury w tej strefie i utrzymując temperaturę na podwyższonym poziomie prowadzi się selektywną krystalizację azotku galu na monokrystalicznym azotku galu stanowiącym materiał źródłowy, utrzymując nadal w strefie krystalizacji temperaturę, w której zarodki rozpuszczają się w zanedbywalnym stopniu,
- a w trzecim etapie wytwarza się przepływ konwekcyjny pomiędzy strefami poprzez podwyższenie temperatury strefy krystalizacji do wartości wyższej niż temperatura w strefie rozpuszczania,
- i utrzymuje się tę różnicę temperatur osiągając przesycenie roztworu nadkrytycznego względem azotku galu w strefie krystalizacji i prowadzi się selektywną krystalizację azotku galu w formie monokryształu na zarodkach w tej strefie, aż do częściowego lub korzystnie całkowitego rozpuszczenia materiału źródłowego w strefie rozpuszczania.

Zgłaszający:

1. AMMONO Sp. z o.o.
2. NICHIA CORPORATION

Pełnomocnik:  


Ewa Malewska

Rzecznik patentowy

f

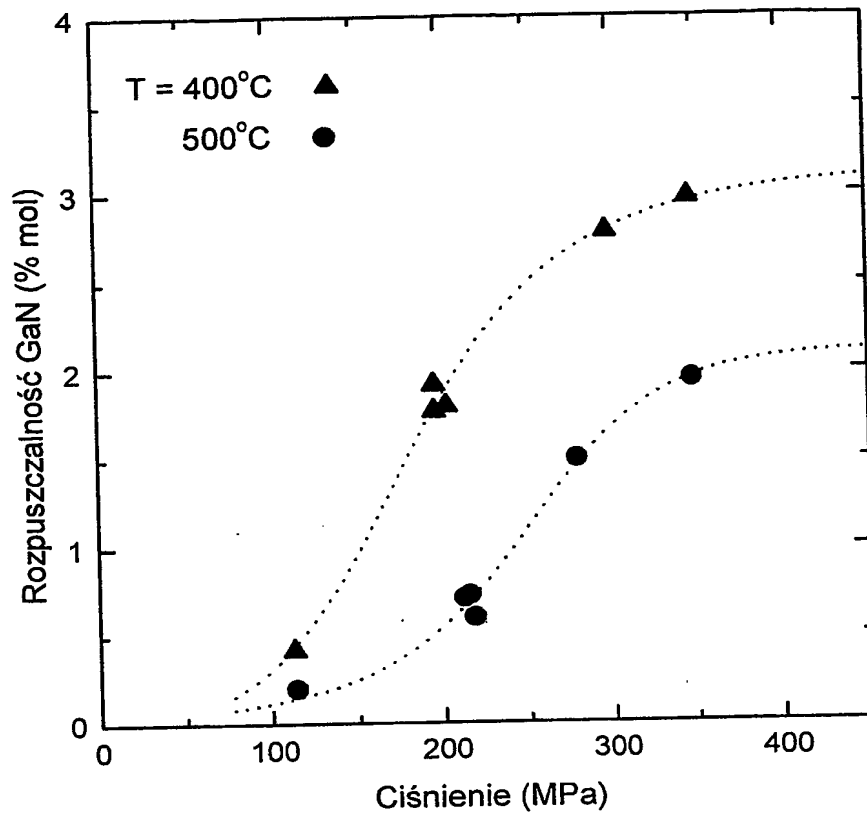


Fig. 1

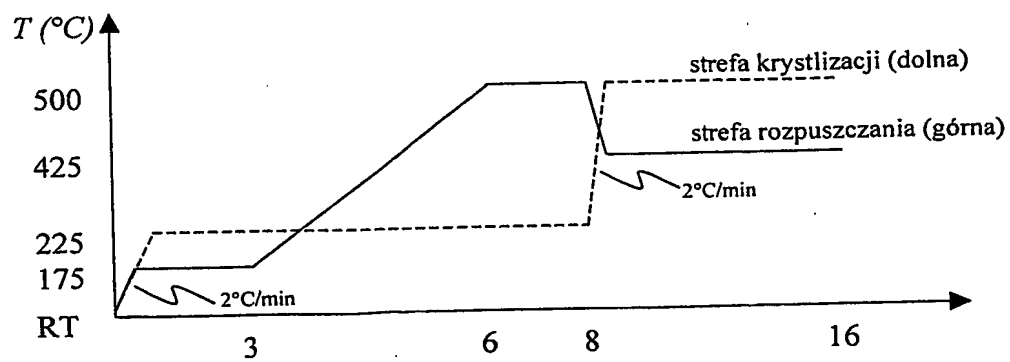


Fig. 2

A. Małemu

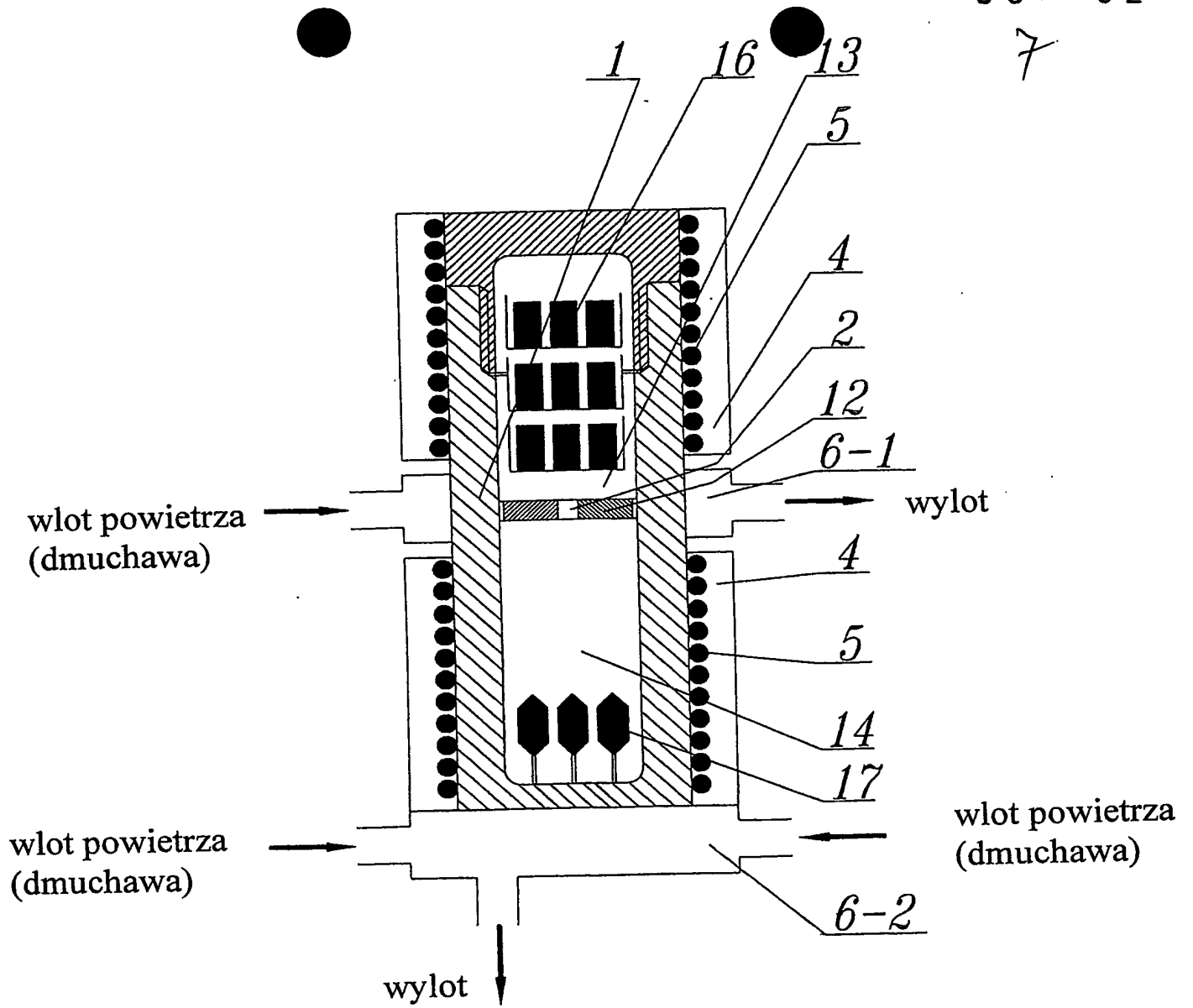


Fig. 3

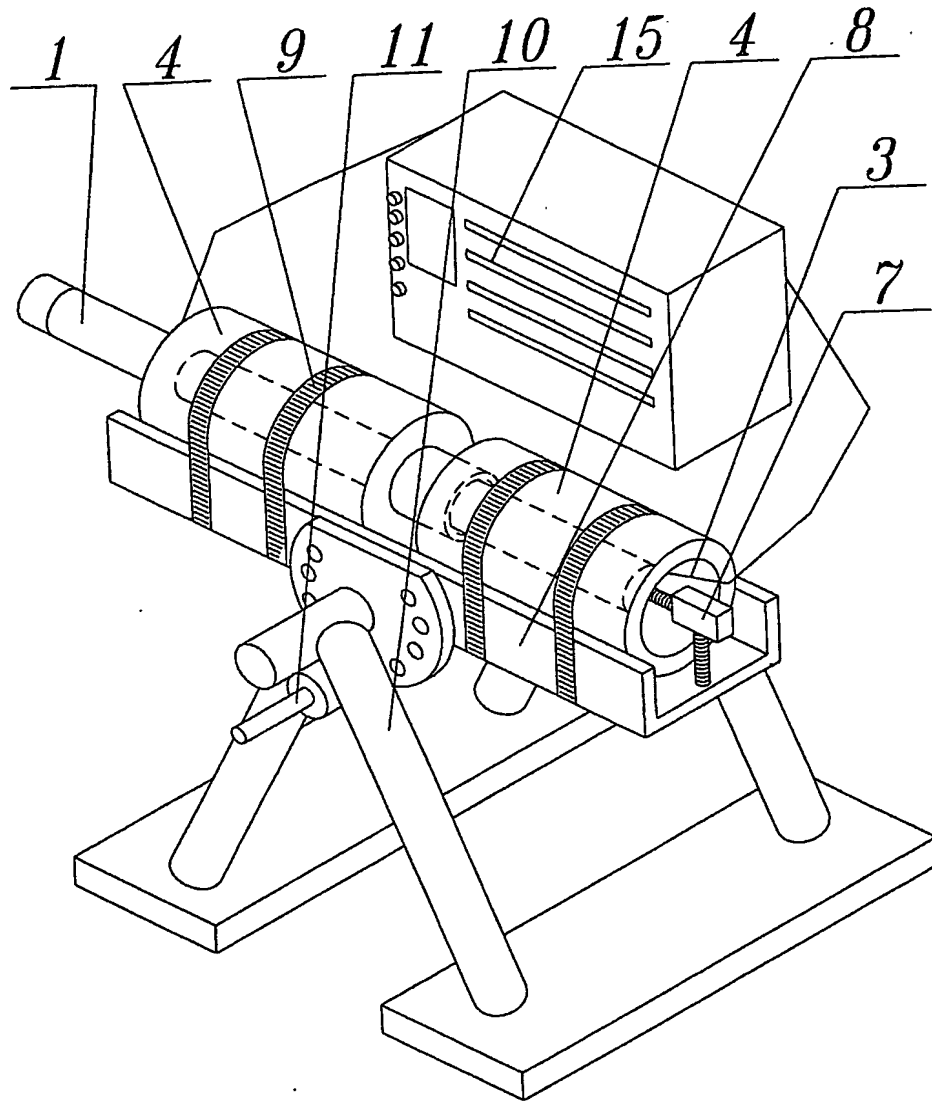


Fig. 4

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning  
Operations and is not part of the Official Record**

**BEST AVAILABLE IMAGES**

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ BLACK BORDERS
- ☐ IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- ☐ FADED TEXT OR DRAWING
- ☒ BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING
- ☐ SKEWED/SLANTED IMAGES
- ☐ COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS
- ☐ GRAY SCALE DOCUMENTS
- ☒ LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT
- ☐ REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY
- ☐ OTHER: \_\_\_\_\_

**IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.**

**As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.**